

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日
Date of Application:

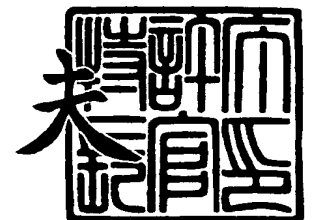
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 1 2 7 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 1 2 7 4]

出 願 人 N E C ト ー キ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 TK141211

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 信田 知希

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 紙透 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 三谷 勝哉

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 金子 志奈子

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 吉成 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000134257
【氏名又は名称】 エヌイーシートーキン株式会社
【代表者】 羽田 祐一
【電話番号】 022-308-0011

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000848
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学セル用の電極及びそれを用いた電気化学セル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性高分子と陰イオン交換樹脂を含むことを特徴とする、電気化学セル用の電極。

【請求項 2】 前記導電性高分子は、電解液中のイオンとの酸化還元反応によりエネルギーを蓄積するプロトン伝導型高分子であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電気化学セル用の電極。

【請求項 3】 前記陰イオン交換樹脂は、繊維状であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の電気化学セル用の電極。

【請求項 4】 前記陰イオン交換樹脂は、長さが 10 mm 以下（0 を含まない）、かつ長径が 100 μ m 以下（0 を含まない）の繊維状であることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の電気化学セル用の電極。

【請求項 5】 前記陰イオン交換樹脂は、陰イオン交換基を導入したポリビニルアルコールからなる繊維であることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の電気化学セル用の電極。

【請求項 6】 0.01～50 重量%の陰イオン交換樹脂を含むことを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の電気化学セル用の電極。

【請求項 7】 プロトンを電離する電解質を含む電解液を用いることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の電気化学セル用の電極。

【請求項 8】 請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の電極を用いることを特徴とする電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学セル用の電極と、これを用いた電気化学セルに関し、より具体的には、導電性高分子と導電補助材からなる電極の特性向上と、これを用いることで、高温サイクル寿命特性や、急速充放電特性を向上した、二次電池や電気二重層キャパシタを代表とする、電気化学セルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プロトン伝導型高分子を電極活物質として用いた二次電池やキャパシタなどの電気化学セルが提案され、実用に供されている。図1は、従来の電気化学セルの断面を示す図である。

【0003】

図1に示したように、従来の電気化学セルは、プロトン伝導型高分子を電極活物質として含む正極電極3、負極電極4を、正極集電体1上、負極集電体2上に、それぞれ形成し、これらをセパレータ5を介して貼り合わせた構成であり、プロトンのみが電荷キャリアとして機能するものである。また、電解液としてプロトンを与える電解質を含む水溶液または非水溶液が充填されており、ガスケット6により封止されている。

【0004】

正極電極3と負極電極4は、ドーパント添加またはドーパント無添加のプロトン伝導型高分子の粉末などを主成分とする電極活物質、導電補助剤、結着剤、溶媒からなるスラリーを用いて調製する。電極の形成方法としては、前記スラリーを所要サイズの金型に充填して、熱プレス機によって電極を形成する方法(1)、または、前記スラリーの、集電体表面へのスクリーン印刷による膜を、乾燥して電極を形成する方法(2)がある。このように形成した正極電極と負極電極を、セパレータを介して対向配置し、電気化学セルを構成する。

【0005】

電極活物質として使用されるプロトン伝導型高分子としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリフラン、ポリフルラン、ポリチエニレン、ポリピリジンジイル、ポリイソチアナフテン、ポリキノキサリン、ポリピリジン、ポリピリミジン、ポリインドール、インドール三量体、ポリアミノアントラキノン、ポリイミダゾール及びこれらの誘導体などの π 共役系高分子、ポリアントラキノン、ポリベンゾキノンなどの、含有酸素が共役によりヒドロキシル基になり得る高分子、前記高分子を与えるモノマーの2種以上の共重合化で

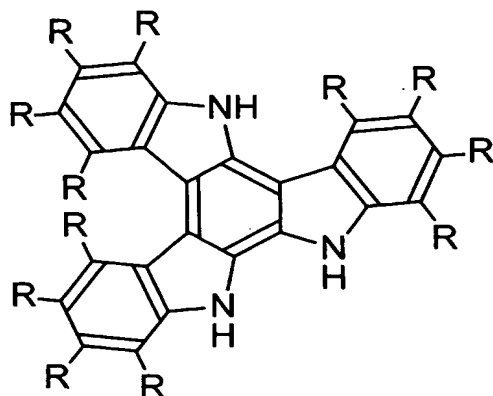
得られるプロトン伝導型高分子などが挙げられ、これらの高分子にドーパントを加えることにより、レドックス対が形成され、導電性が発現するものである。これらの高分子は、その酸化還元電位の差を適宜調整することによって正極及び負極活物質として選択使用される。

【0006】

ここで、化1は、前記化合物中のインドール三量体の誘導体を示し、化2は、同じくポリフェニルキノキサリンを示す。化1におけるRは、シアノ基（ $-\text{CN}$ ）、ニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）、 $-\text{COOR}'$ （ R' は炭素数が1～4のアルキル基）である。

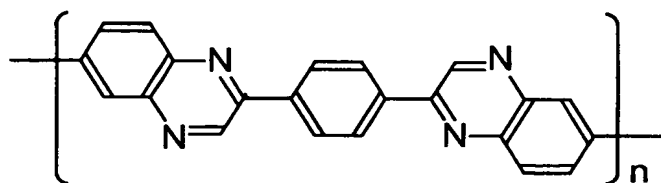
【0007】

【化1】



【0008】

【化2】



【0009】

また、電解液としては、酸水溶液からなる水溶液電解液と、有機溶媒に電解質を加えた非水溶液電解液が知られており、プロトン伝導型高分子を用いた電極の

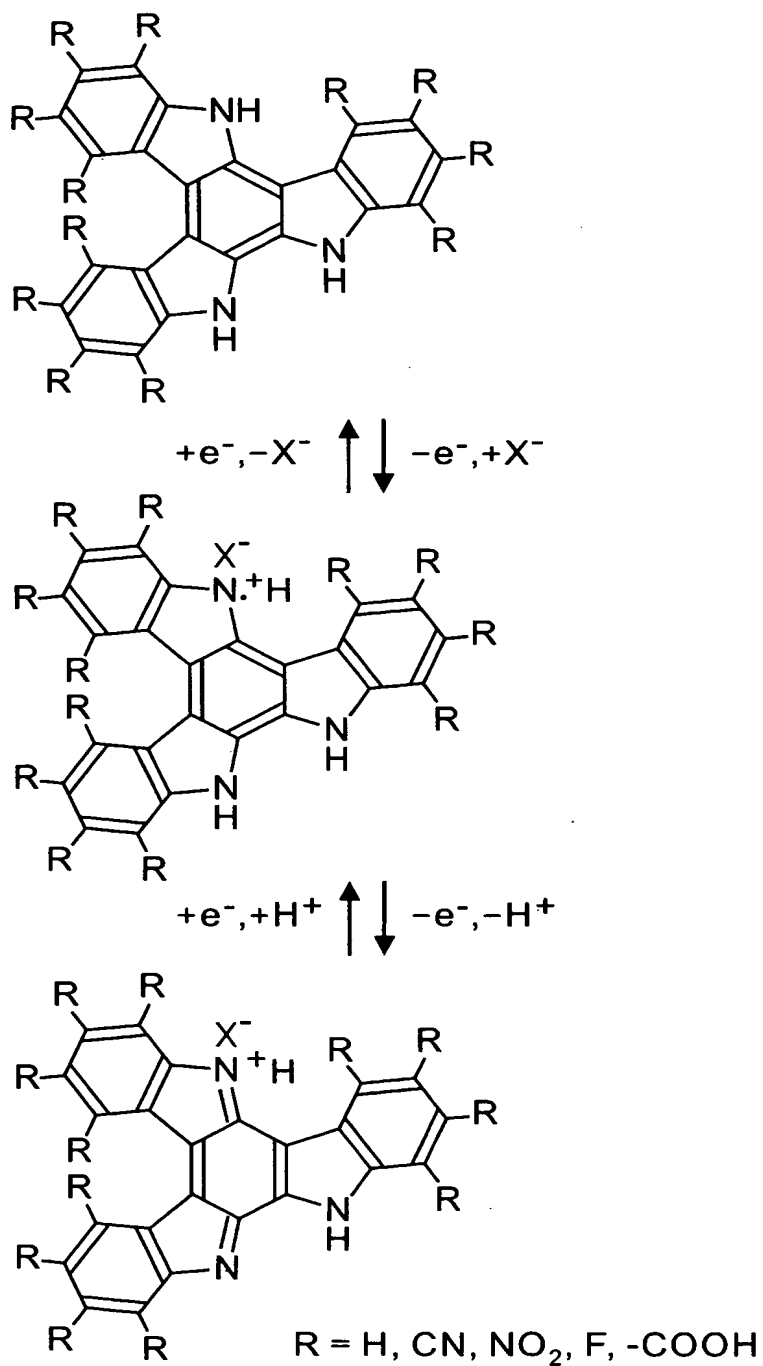
場合では、前者の水溶液電解液が特に大容量の電気化学セルを提供できるという点から、多用されている。酸としては有機酸または無機酸が用いられ、無機酸として、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、テトラフルオロホウ酸、六フッ化リン酸、六フッ化ケイ酸などが挙げられ、有機酸として、飽和モノカルボン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、p-トルエンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ラウリン酸などが挙げられる。

【0 0 1 0】

このような構成の電気化学セルで、電極活物質として、たとえばインドール三量体の誘導体を用いた場合、電解液に含まれるイオンとの、電気化学的な酸化還元反応で、エネルギーが蓄積される。化3は、この反応を化学構造式で示したものである。

【0 0 1 1】

【化3】



【0012】

化3に示した反応で問題となるのは、電極活物質とアニオンの反応により、電極全体として膨潤や膨張が繰り返され、強度の経時的な低下に繋がることである。これに伴う電極活物質の電子伝導性低下により、電気化学セルの内部抵抗が増

加し、サイクル寿命特性が低下することがある。

【0 0 1 3】

これを検証するために、インドール三量体を電極活物質として用い、サイクリックボルタメントリーによる、充放電サイクル試験を実施した。これは、電極活物質と電解液中のイオンとの反応回数が、サイクル寿命特性に及ぼす影響を検証する目的で実施したものである。

【0 0 1 4】

ここでは、作用電極に、電極活物質と陰イオン交換樹脂の繊維を混合したスラリーを、導電性基材上塗布、成膜したものを用いた。対電極には Pt 電極を、参照電極には Ag / Ag Cl 電極を用いた。試験は、定電流充放電と、定電流定電圧（定電圧時間：12時間）充放電を実施した。なお、試験温度は25℃である

【0 0 1 5】

図2は、定電流試験と定電流定電圧試験の結果を示すグラフである。ここでは、横軸を試験の総合時間、縦軸を残存容量としてプロットしたものである。この結果から、定電圧時間よりも、充放電の繰り返しのほうが、サイクル寿命特性低下への影響が大きいことが明らかである。つまり、電極活物質とイオンとの相互作用が多いほど、サイクル寿命特性の低下が顕著であると言える。

【0 0 1 6】

従って、前記の問題提起を検証する結果が得られたと解される。さらに、別途に行った試験結果からは、温度の上昇が、サイクル寿命特性低下を助長することが、確認されている。このように、電極活物質と電解液中のイオンとの相互作用は、サイクル寿命特性に大きく影響する因子の一つであり、着眼すべき点である。

【0 0 1 7】

さらに、従来技術による電気化学セルにおいては、高速充放電特性に改善の余地があるという問題がある。図3は、電圧走査速度を変化させた場合の、サイクリックボルタメントリーの測定結果を示す図である。ここでは、正極電極活物質として、インドール三量体の誘導体である、5-シアノインドール三量体を用いた。

【0 0 1 8】

この結果によると、走査速度を速くすることで、ピークセパレーションが極端に大きくなり、出現容量が大きく低下した。また、酸化還元電位がブロードになることから、電極活物質とイオンとの反応が遅いことが分かり、高速充放電特性が不十分であることが示された。

【0 0 1 9】

以上に挙げた問題点の中で、サイクル寿命特性に関する技術が、特許文献 1 に開示されている。特許文献 1 には、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な複合酸化物を電極活物質とする正極電極と、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素粉末を電極活物質とする負極電極と、リチウム塩を溶解させた非水電解液を用いる二次電池における、高温におけるサイクル寿命特性を向上する技術が開示されている。

【0 0 2 0】

この技術は、正極あるいは負極の少なくとも一方が、キレート剤、ポリイミド樹脂、キレート樹脂、イオン交換体及びアゾール類とその誘導体の群から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含有することを特徴としている。

【0 0 2 1】

イオン交換体としては、マンガンイオンとキレート化合物を形成することが可能で、かつ非水電解液に不溶なものなら使用可能であり、陽イオン交換タイプまたは両性イオン交換タイプの、有機質あるいは無機質交換体を用いることができる。このようなイオン交換体を用いることで、正極側の電極活物質から溶出したマンガンイオンを捕捉し、負極へのマンガンの析出を抑制させることができるため、サイクル寿命特性を大幅に改善できることが開示されている。

【0 0 2 2】

しかしながら、この技術では、使用できるイオン交換体が限定され、かつ使用できる電解液も非水溶液に限定されている。

【0 0 2 3】

また、特許文献 2 には、電解質として、マトリックスポリマー、非水溶媒、リチウム無機塩、イオン交換樹脂からなる繊維を含むゲル状物質を用いた、二次電

池に関する技術が開示されている。そして、電解質をこのような構成とすることで、リチウムイオン輸率やイオン伝導度を向上することができることが開示されている。

【0 0 2 4】

しかしながら、特許文献 2 に開示されている技術は、ポリマーを電解質に用いた場合に必要な、イオン輸率向上を主眼にしたもので、前記の問題点の一つである、電極活物質と電解液中のイオンとの相互作用に起因する、サイクル寿命特性低下とその対策について、十分開示されているとは言い難い。

【0 0 2 5】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 1 9 5 5 5 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 3 5 2 2 6 7 号公報

【0 0 2 6】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、プロトン伝導型高分子からなる電極活物質で構成される電極の、経時変化によるサイクル寿命特性低下を防止するとともに、高速充放電特性を向上し、この電極を用いた電気化学セル、即ち、電気二重層コンデンサや二次電池などの特性を向上することにある。

【0 0 2 7】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するために、電極に陰イオン交換樹脂を含有させることを検討した結果、なされたものである。

【0 0 2 8】

即ち、本発明は、導電性高分子と陰イオン交換樹脂を含むことを特徴とする、電気化学セル用の電極である。

【0 0 2 9】

また、本発明は、前記導電性高分子が、電解液中のイオンとの酸化還元反応によりエネルギーを蓄積するプロトン伝導型高分子であることを特徴とする、前記

の電気化学セル用の電極である。

【0 0 3 0】

また、本発明は、前記陰イオン交換樹脂が、繊維状であることを特徴とする、前記の電気化学セル用の電極である。

【0 0 3 1】

また、本発明は、前記陰イオン交換樹脂が、長さが1 0 mm以下（0を含まない）、かつ長径が1 0 0 μ m以下（0を含まない）の繊維状であることを特徴とする、前記の電気化学セル用の電極である。

【0 0 3 2】

また、本発明は、前記陰イオン交換樹脂が、陰イオン交換基を導入したポリビニルアルコールからなる繊維であることを特徴とする、前記の電気化学セル用の電極である。

【0 0 3 3】

また、本発明は、0 . 0 1 ～ 5 0 重量%の陰イオン交換樹脂を含むことを特徴とする、前記の電気化学セル用の電極である。

【0 0 3 4】

また、本発明は、プロトンを電離する電解質を含む電解液を用いることを特徴とする、前記の電気化学セル用の電極である。

【0 0 3 5】

また、本発明は、前記の電極を用いることを特徴とする電気化学セルである。

【0 0 3 6】

本発明の電気化学セル用の電極は、電極に含まれる陰イオン交換樹脂が電解液中の陰イオンを捕捉するので、電極活物質とドーパントである陰イオンとの反応を制御することができる。従って、電気化学的なイオンと電極活物質との反応によって起こる活物質の構造劣化は、従来技術に比較して、大きく低減される。

【0 0 3 7】

これにより電極活物質の電子伝導性の低下を防止し、セル内部抵抗の上昇を防止するため、サイクル寿命特性が向上する。そして、イオン交換樹脂の添加により、電極活物質の反応部位のより近傍において、イオン交換作用が機能するため

に、従来技術よりも電極活物質とイオンとの反応がより迅速になる。

【0038】

また、親水性に優れた陰イオン交換樹脂を用いることで、他の陰イオン交換樹脂に比較し、陰イオン交換樹脂自体の含水率が高いため、結果として電極内部における電解液含浸量が増加する。これにより、電極内部のイオン伝導性が向上する。従って、前記の効果と合わせて、より高速充放電特性が向上する。

【0039】

さらに、電極表面の滞留陰イオンが、充放電の繰り返しによって増加するが、これを捕捉することで、電極表面抵抗の上昇を防止し、かつ電解液のイオン伝導度の低下を防止する。これによってカチオンの輸率が初期状態に維持されるため、結果としてセル内部抵抗の上昇を防止する。これによってサイクル寿命特性を向上することができる。従って、これらの作用により、陰イオン交換樹脂を含む電極を用いた電気化学セルは、サイクル寿命特性、及び高速充放電特性が向上する。

【0040】

【発明の実施の形態】

本発明による電気化学セル用の電極の構成は、電極活物質としてのプロトン伝導型高分子、導電補助材及び結着材からなり、前記のように陰イオン交換樹脂を含有させることが特徴である。ここでは、正極側の電極活物質としてインドール系高分子（インドール三量体誘導体）、負極側の電極活物質としてキノキサリン系ポリマー（ポリフェニルキノキサリン）を、それぞれ用いる場合について説明する。

【0041】

まず、正極側の電極の製造方法について説明する。正極側の導電補助剤として、気相成長法で得られる、平均直径が150 nm、平均長さが16 mmの繊維状カーボン（昭和電工株式会社製：VGCF（商標）、以下繊維状カーボンと記す）を、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと記す）を用いた。

【0042】

電極活物質、繊維状カーボン、P V D F を、69/23/8の重量比でブレンダーを用いて乾式混合する。これを正極材料とする。次に、正極活物質に対して、陰イオン交換樹脂を0.01~50重量%混合する。好ましくは、0.1~30重量%である。この正極材料/陰イオン交換樹脂混合物を数グラム秤取し、溶媒であるジメチルホルムアミド（以下、DMFと記す）を数ml取り、常温にて数分間、攪拌して均一に分散させたスラリーを得た。

【0043】

ここではDMFを用いたが、正極材料に対して、分散性が高いもの及び溶解性を示す有機溶媒であれば、DMFに限定されるものではない。このスラリーを集電体上にスクリーン印刷方法にて成膜した後、乾燥して正極側の電極を得た。なお、電極は、従来技術の説明に記した、熱プレスによる方法でも製作可能である。また、ここでは陰イオン交換樹脂を、成膜前に他の材料と混合しているが、電極表面に所定量を塗布する方法でもよい。

【0044】

次に、負極側の電極の製造方法について説明する。負極側の導電補助剤としては、ケッチェンブラックを用いた。ここでは結着剤を用いることなく、電極活物質、ケッチェンブラックを、75/25の重量比で秤量して、m-クレゾールでスラリー化し、集電体上に成膜した。

【0045】

本発明の電気化学セル用の電極に混合する陰イオン交換樹脂は、陰イオンを交換する機能を有するものであれば、特に限定されることはない。イオン交換基としては、トリメチルアンモニウム基、1~3級アミノ基が挙げられ、交換イオン形は、 $-Cl$ 、 $-OH$ のものが挙げられる。

【0046】

イオン交換樹脂の形状としては、粒状よりも繊維状のものが好ましく、アクリル繊維、ポリスチレン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、ポリスチレンーポリエチレン複合繊維、ポリスチレンーポリプロピレン複合繊維等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらの繊維に、カーボン粒子等の導電補助材を複合させ、導電性を付与し

た導電性繊維からなる陰イオン樹脂を用いることもできる。

【0 0 4 7】

繊維状の陰イオン交換樹脂が好ましい理由は、比表面積が非常に大きく、イオン交換速度が非常に速いことである。本発明では、急速充放電特性を可能とするために、イオン交換速度の速さが要求されるので、陰イオン交換樹脂として、繊維状が有用である。

【0 0 4 8】

具体的には、長径が $100\mu\text{m}$ 以下の陰イオン交換繊維では、理論イオン交換容量の80%に達するイオン交換時間が、粒度が14～50メッシュの粒状陰イオン交換樹脂の場合に対して、約 $1/8$ であり、粒度が200～400メッシュの粒状陰イオン交換樹脂とほぼ同等の交換速度である。

【0 0 4 9】

また、繊維径が小さい方が、比表面積が大きくなるので、繊維径が小さく、繊維長さが短い方が好ましい。このことは、電極活物質及び導電補助剤中にイオン交換繊維を分散させる際、より均一性が向上させることにも寄与する。これによって、繊維状の陰イオン交換樹脂を電極活物質の各反応部位に対し、より均一にバランスよく、近傍に存在させることができるため、特性改善に寄与するイオン交換の効率が向上するので、効果は大きい。

【0 0 5 0】

なお、本発明は、電気化学セル用の電極に用いる材料に関する技術なので、電気化学セル自体の構成は、従来のものと基本的に同じである。即ち、図1に示したように、正極集電体1上にプロトン伝導型高分子を電極活物質として含む正極電極3を、負極集電体2上に負極電極4をそれぞれ形成し、これらをセパレータ5を介して貼り合わせた構成であり、電荷キャリアとしてプロトンのみが関与するものである。

【0 0 5 1】

また、電解液としてプロトンを電離する電解質を含む水溶液または非水溶液が充填されており、ガスケット6により封止されている。また、電解液に陰イオン交換樹脂を添加して用いる方法も可能であり効果は認められるが、直接、電極に

混合する方法と比較すると効果は小さくなる。セルの外装形状は、コイン型、ラミネート型などが可能で、特に限定されるものではない。

【0 0 5 2】

【実施例】

次に、具体的な二次電池用の電気化学セルについての実施例を挙げ、本発明について、さらに詳細に説明する。

【0 0 5 3】

（実施例 1）

5-シアノインドール三量体、繊維状カーボン、P V D F（平均分子量：1 1 0 0）を、6 9 / 2 3 / 8 の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。陰イオン交換樹脂として、イオン交換基としてトリメチルアンモニウムを有し、交換イオン形が-OHタイプのポリビニルアルコールからなり、繊維長径が6 0 μ mの繊維（（株）ニチビ製）を選択した。これを繊維長3 mmにカットしたものを正極活物質に対して、0.3重量%混合した。

【0 0 5 4】

この混合粉末を1 0 m g取り、1 m lのDMF中にて、常温で5分間、攪拌して均一に分散させたスラリーを得た。これを集電体上にスクリーン印刷方法にて成膜した後、乾燥して、厚さが1 0 0 μ mの正極側の電極を得た。

【0 0 5 5】

次に、負極側の導電補助剤として、三菱化学株式会社製のケッチェンブラック：E C - 6 0 0 J Dを選択し、ポリフェニルキノキサリンとケッチェンブラックを、7 5 / 2 5 の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。そして溶媒として、m-クレゾールを用いて、正極電極と同じ方法にて、厚さが1 0 0 μ mの負極側の電極を得た。ここでは、負極側には陰イオン交換樹脂の繊維は混合しなかった。

【0 0 5 6】

電解液として、2 0 重量%硫酸水溶液を用い、厚さが3 0 μ mのポリオレフィン系多孔質膜からなるセパレータを介して上記、正極側の電極と負極側の、電極を成膜した面を対向させて貼り合わせ、ガスケット6で外装した、外径が1 4 m

mのコイン型の電気化学セルを得た。なお、セパレータの厚さは、10～50 μ mが適当で、ポリオレフィン系多孔質膜の替りに陽イオン交換膜を用いてもよい。

【0057】

このようにして調製した電気化学セルについて、高温サイクル試験を実施した。試験の条件は、温度が45℃で、充放電電流が10C、充放電サイクルが5000である。評価項目は、初期出現容量と、5000サイクル後の残存容量である。

【0058】

(実施例2)

実施例1と同様に、正極側の電極用の原材料として、5-シアノインドール三量体、繊維状カーボン、PVDF、陰イオン交換樹脂を秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。また、負極側の電極用の原材料も、ポリフェニルキノキサリンとケッチェンブラックを実施例1と同様に重量比で75/25となるように秤量、混合した。そして、本実施例においては、電極の形成をプレスで行った他は、実施例1と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル特性を評価した。

【0059】

(実施例3)

5-シアノインドール三量体、繊維状カーボン、PVDFを重量比で、69/23/8となるように秤量、混合し、熱プレス成形を行った。この成形体表面に、実施例1で用いた陰イオン交換樹脂を、5-シアノインドール三量体に対して20重量%となる厚さに塗布、成膜し、正極側の電極を得た。

【0060】

また、実施例1と同様に、ポリフェニルキノキサリンとケッチェンブラックを、重量比で75/25となるように秤量、混合した。これを熱プレスして負極側の電極を得た。その後は実施例1と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【0061】

(実施例4)

陰イオン交換樹脂の量を正極側の電極活物質に対して 6 0 重量%となるようにした他は、実施例 3 と同様にして、電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【 0 0 6 2 】

(実施例 5)

正極側の電極活物質に対する陰イオン交換樹脂の混合量を、0 . 0 0 5 重量%とした他は、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【 0 0 6 3 】

(実施例 6)

正極側の電極活物質に対する陰イオン交換樹脂の混合量を、6 . 5 重量%とした他は、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【 0 0 6 4 】

(実施例 7)

陰イオン交換樹脂の繊維の長さを 0 . 5 mm にした他は、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【 0 0 6 5 】

(実施例 8)

イオン交換基としてトリメチルアンモニウムを有し、長径が 6 0 μ m の、ポリスチレンーポリエチレン複合繊維 ((株)東レ製) を、陰イオン交換樹脂として選択し、繊維長を 3 mm として用いた他は、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【 0 0 6 6 】

(実施例 9)

ナイロン 6 からなるマトリックスポリマーに、導電粒子としてカーボンを導入した導電性繊維からなる陰イオン交換樹脂の繊維を選択した他は、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【 0 0 6 7 】

(実施例 10)

粒度が 14～50 メッシュの粒状の弱塩基性陰イオン交換樹脂（三菱化学製：ダイヤイオン SA10A（登録商標））を選択した他は、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【0068】**(実施例 11)**

実施例 1 で用いたのと同じ陰イオン交換樹脂の繊維を、正極側と負極側の両方に、電極活物質に対して、0.3 重量% 混合した他は、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【0069】**(比較例)**

正極側の電極活物質として、5-シアノインドール三量体、導電補助剤として繊維状カーボン、結着剤として、PVDF（平均分子量：1100）を、重量比で 69/23/8 となるように秤量してブレンダーで攪拌、混合した。ここでは比較のため、陰イオン交換樹脂は添加しなかった。その後は実施例 1 と同様にして、正極側の電極を得た。

【0070】

また、負極側の電極は、実施例 1 と同様にして得た。これらの電極を用いて、実施例 1 と同様にして電気化学セルを調製し、高温サイクル試験を行った。

【0071】

表 1 は、前記の実施例 1 ないし実施例 11、並びに比較例の電気化学セルについて実施した、高温サイクル試験の結果をまとめて示したものである。表 1 の結果から次のことが明らかである。

【0072】

【表 1】

	容量 [mAh/g]		容量残存率 [%]
	初期値	5000サイクル後	
実施例 1	12.6	9.7	77.0
実施例 2	13.0	9.9	76.2
実施例 3	12.3	11.1	90.2
実施例 4	10.9	8.7	79.8
実施例 5	10.1	8.1	80.2
実施例 6	10.3	6.9	50.4
実施例 7	13.7	10.9	79.6
実施例 8	11.1	8.4	75.7
実施例 9	12.2	9.5	77.9
実施例 10	10.3	7.7	74.8
実施例 11	10.4	7.1	68.3
比較例 1	9.5	4.6	48.4

【0073】

いずれの実施例も、比較例に較べると、初期容量、残存容量ともに大きく、高温サイクル特性に優れた結果を示していて、陰イオン交換樹脂添加の効果が現れている。また、通常よりも大電流で、高温サイクル試験を実施しているにも関わらず、残存容量の顕著な低下が認められないことから、高速充放電特性が向上していることが分かる。

【0074】

実施例 1 と実施例 2 を比較すると初期容量が実施例 2 の方が大きい数値となっているが、これは、実施例 1 ではスクリーン印刷で電極を成膜しているのに対し、実施例 2 では、プレス成形で電極を形成しているため、電極の密度が実施例 2

の方が高くなり、それに応じて、初期容量が大きくなったと解される。

【0075】

実施例 3 は他の実施例に較べ、残存容量が大きくなっている。これは陰イオン交換樹脂の添加量が、電極活物質に対して 2 0 重量%と、多いためである。一方、実施例 6 においても、陰イオン交換樹脂の添加量を電極活物質に対して、6 . 5 重量%と、多くしているが、初期容量、残存容量ともに、減少している。特に残存容量の減少が顕著である。

【0076】

これは、実施例 3 においては成膜した電極に陰イオン交換樹脂を塗布したのに対し、実施例 6 では、電極活物質などとともに混合しているためである。つまり、電極を構成する材料の中で、陰イオン交換樹脂の含有量が過度であると、陰イオン交換樹脂自体は電極活物質として機能しないので、むしろ特性を低下させることが分かる。

【0077】

また、成膜した電極に、同様に陰イオン交換樹脂を塗布した場合においても、一定以上の量を用いても、特性向上には寄与せず、逆に特性低下に繋がる。これは、陰イオン交換樹脂の添加量を 6 0 重量%とした実施例 4 と、実施例 3 の結果の比較から明らかである。

【0078】

実施例 5 では、陰イオン交換樹脂の添加量を、電極活物質に対して 0 . 0 0 5 重量%と、実施例 1 における 0 . 3 重量%よりも少なくしているが、特性をみると、実施例 1 よりも低下した結果となっていて、陰イオン交換樹脂の添加量を一定量以上とすることで、陰イオン交換樹脂添加の効果が顕著になることが明らかである。

【0079】

また、実施例 7 は、初期容量、残存容量ともに、他の実施例より大きな数値を示した。これは、陰イオン交換樹脂の繊維を、他の実施例の 1 / 6 の長さに調整することで陰イオン樹脂の比表面積が大きくなり、その添加効果が大きくなったためと解される。一方、特に数値を示さないが、1 0 mm を超える長さの陰イオ

ン交換樹脂の繊維を用いた場合では、特性が低下する傾向が見られた。

【 0 0 8 0 】

実施例 8 においては、陰イオン交換樹脂として、実施例 1 とは別のものを使用した。この場合も、特性的には、実施例 1 とほぼ同等の結果を示し、適当な陰イオン交換樹脂であれば、本発明の目的に適うことを示している。

【 0 0 8 1 】

実施例 9 においては、実施例 1 とも、実施例 8 とも異なる陰イオン交換樹脂を使用している。この場合も実施例 1 と同等の特性が得られた。これは、陰イオン交換樹脂の繊維が導電性を備えていることで、電極の抵抗率が低下したことによると考えられ、特性向上には電極の抵抗率低下も寄与することが分かる。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 0 においては、陰イオン交換樹脂として、粒状のものをを用いた。特性的には繊維状の陰イオン交換樹脂を使用した場合よりも劣っている。これは、繊維状よりも粒状の方が比表面積が小さく、陰イオン交換樹脂の添加効果を十分に発現できなかったためと考えられる。

【 0 0 8 3 】

実施例 1 1 においては、陰イオン交換樹脂を正極側、負極側の両方に添加したところが他の実施例と異なる点である。結果的には、負極側にも陰イオン交換樹脂を添加した他は、まったく同じ条件で電極を作製した実施例 1 よりも、特性が低下した。このことから、この場合においては、陰イオン交換樹脂をまったく用いていない比較例よりも、優れてはいるものの、負極側への陰イオン交換樹脂の添加が、特性向上に寄与しないことが明らかである。

【 0 0 8 4 】

なお、陰イオン交換樹脂の添加量は、一定量以上が必要で、過度の添加は、むしろ特性を低下させることが前述の結果から明らかであるが、別途に確認したところでは、好ましい添加量は、実施例 1 の場合、即ち、電極活物質に対して、0 . 3 重量%であった。

【 0 0 8 5 】

なお、上記の実施例においては、電極活物質として、5 - シアノインドール三

量体とポリフェニルキノキサリンを用いているが、他の材料を用いても同等の効果が得られることが期待できる。特に、プロトン伝導型高分子であれば、電解液中のイオンとの酸化還元反応により化学的なエネルギーを蓄積するので、さらなる大容量化が期待できる。

【 0 0 8 6 】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、プロトン伝導型高分子からなる電極活物質で構成される電極の、経時変化によるサイクル寿命特性低下を、陰イオン交換樹脂を添加することで防止できる。また、陰イオン交換樹脂添加により、電極活物質と電解液中のイオンとの反応性を向上することで、高速充放電特性も向上し、この電極を用いた電気化学セル、即ち、電気二重層コンデンサや二次電池などの特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

電気化学セルの断面を示す図。

【図 2】

定電流試験と定電流定電圧試験の結果を示すグラフ。

【図 3】

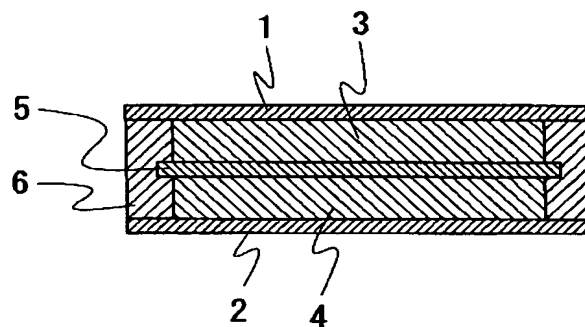
電圧走査速度を変化させた場合のサイクリックボルタメントリーの測定結果を示す図。

【符号の説明】

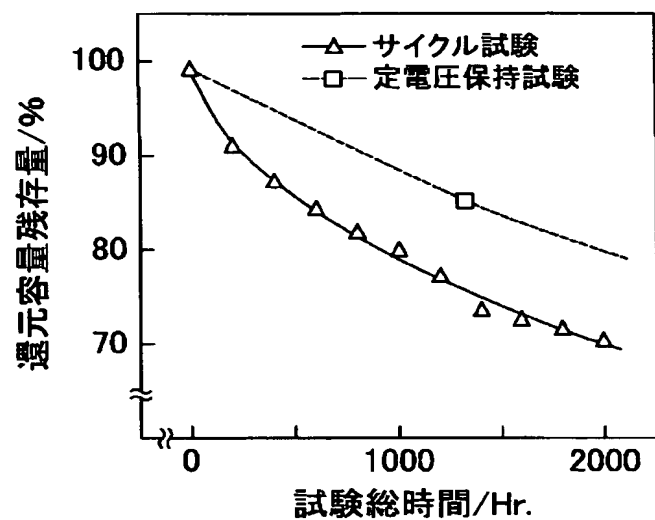
- 1 正極集電体
- 2 負極集電体
- 3 正極電極
- 4 負極電極
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット

【書類名】 図面

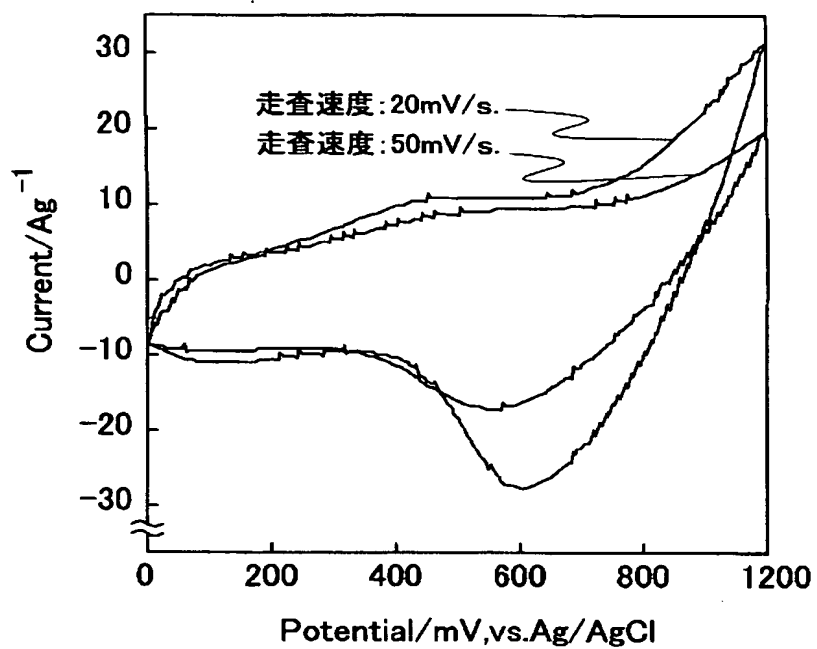
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロトン伝導型高分子からなる電極活物質で構成される電極の、経時変化によるサイクル寿命特性低下の防止、高速充放電特性の向上を図り、この電極を用いて電気化学セルの特性を向上すること。

【解決手段】 電極材料に陰イオン交換樹脂を添加する。これによって、電極活物質と電解液中のイオンとの相互作用による経時変化、即ち、サイクル寿命特性の低下を防止するとともに、電極活物質と電解液中のイオンとの反応性向上により、高速充放電特性を向上する。これによって、この電極を用いた電気化学セル、即ち、電気二重層コンデンサや二次電池などの特性を向上することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 2 1 2 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 3 4 2 5 7]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
氏 名 エヌイーシートーキン株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 9 日
[変更理由] 名称変更
住 所 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
氏 名 N E C トーキン株式会社